

## MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP11121035  
Publication date: 1999-04-30  
Inventor(s): FUJII TOSHIHIGE; YANAI MASAHIRO  
Applicant(s):: RICOH CO LTD  
Requested Patent:  JP11121035  
Application: JP19970291734 19971008  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily mass-produce a solid electrolyte secondary battery having high energy density and low internal resistance.

**SOLUTION:** A spiral electrode 10 comprising a belt-like positive electrode 1 and a belt like negative electrode 2 using a lithium storage compound, and a separator 3 is contained in a battery can 15, insulation plates 16a, 16b are provided on both up and down faces of the electrode 10, a positive electrode lead 17 is led out from a positive electrode collector and is welded to a battery lid 18, and a negative electrode lead 19 is led out of a negative electrode collector and is welded to a battery can 15. Nonaqueous electrolyte containing a thermal polymerization initiator and a polymerizing compound are permeated into the battery can 15 by reduced pressure immersion. By caulking the battery can 15 via an insulative sealing gasket 21, a safety valve device 22 and the battery lid 18 are fixed so as to maintain airtightness in the battery. Thereafter, the nonaqueous electrolyte is heated under a predetermined condition so as to form an electrolyte layer to make a cylindrical solid electrolyte battery 20.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the lithium ion polymer rechargeable battery which infixes the polymer electrolyte layer and carried out the laminating of a positive-electrode sheet and the negative-electrode sheet.

[0002]

[Description of the Prior Art] The need over a thin cell is increasing by the spread of portable devices, such as a video camera in recent years and a notebook sized personal computer. The lithium ion polymer rechargeable battery formed as a cell of this thin shape by carrying out the laminating of a positive-electrode sheet and the negative-electrode sheet is known. This positive-electrode sheet is made by forming an active material in the front face of a positive-electrode charge collector foil, and a negative-electrode sheet is made by forming an active material in the front face of a negative-electrode charge collector foil. A polymer electrolyte layer is infixes between the active material of a positive-electrode sheet, and the active material of a negative-electrode sheet. By this cell, the positive-electrode terminal and negative-electrode terminal for taking out the potential difference in each active material as current are prepared in a positive-electrode charge collector foil and a negative-electrode charge collector foil, and a lithium ion polymer rechargeable battery is formed by sealing with a package that by which the laminating was carried out in this way. In this lithium ion polymer rechargeable battery, the desired electrical and electric equipment is acquired by using the positive-electrode terminal and negative-electrode terminal which were pulled out from the package as a terminal of a cell.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is necessary to make the area of a positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet expand to increase the service capacity of this lithium ion polymer rechargeable battery. There is fault from which it becomes the cell which has latus area comparatively although it is thin only by expanding simply the area of this positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet, and the handling becomes difficulty. In order to cancel this point, folding up the positive-electrode sheet and negative-electrode sheet which were expanded in a desired size is also considered. However, if a positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet are folded up where a laminating is carried out, while bending will arise on the positive-electrode sheet or negative-electrode sheet which can be set for it to be able to set into a fold portion, the sheet in the portion will exfoliate from an electrolyte layer, the effective-surface product of an electrode and an electrolyte interface will decrease and service capacity will decrease, there is fault which produces resistance and worsens the cycle property of service capacity inside a cell. Moreover, when bending is comparatively large, there is also a trouble which the so-called internal short-circuit produces that a positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet contact directly in the portion. The purpose of this invention is to offer the lithium ion polymer rechargeable battery which may improve the cycle property of service capacity while it prevents internal short-circuit certainly and expands service capacity.

[0004]

[Means for Solving the Problem] Invention concerning a claim 1 is improvement of the lithium ion polymer rechargeable battery with which the polymer electrolyte layer 17 was infixes between the active material 13 of the positive-electrode sheet 11 with which the active material 13 was formed in the front face of the positive-electrode charge collector foil 12, and its active material 16 of the negative-electrode sheet 13 with which the active material 16 was formed in the front face of the negative-electrode charge collector foil 15, and the laminating of the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 4 was carried out, as shown in drawing 1. The place where two or more negative-electrode sheets or positive-electrode sheets 11 which have the area to which the positive-electrode sheet 11 or the negative-electrode sheet 14 was beltlike, and \*\*\*\*ed in a fold-up area in the state with the polymer electrolyte layer 17 in active material 16 front face, respectively between the polymer electrolyte layers 17 except the fold of 1, the positive-electrode sheet 11 which was folded up twice or more, was formed and was folded up, or the negative-electrode sheet 14 were pinched has the characteristic composition. In invention concerning this claim 1, since the band-like positive-electrode sheet 11 or the band-like negative-electrode sheet 14 is folded up, even if it expands service capacity, the size is not expanded. Since two or more negative-electrode sheets or positive-electrode sheets 11 which have the area which \*\*\*\*ed in a fold-up area are made to pinch between the polymer electrolyte layers 17, respectively, it prevents that bending arises on the positive-electrode sheet 11 or the negative-electrode sheet 14 which can be set for it to be able to set into a fold portion, and the internal short-circuit resulting from bending is prevented. Moreover, since the polymer electrolyte layer 17 is formed in the front face of the active material of the band-like positive-electrode sheet 11 or the negative-electrode sheet 14,

the active material in two or more negative-electrode sheets or positive-electrode sheets 11 which were pinched between the polymer electrolyte layer 17 will share the same electrolyte, respectively, the internal impedance between each active material equalizes, and its cycle property improves.

[0005] Invention concerning a claim 2 is invention concerning a claim 1, and as further shown in drawing 5, the negative-electrode sheet 13 or positive-electrode sheet \*\*\*\*\*<sup>(ed)</sup> is the lithium ion polymer rechargeable battery which has the polymer electrolyte layer 17 on the active material 14 front face. In invention concerning this claim 2, the polymer electrolyte layer 17 of the negative-electrode sheet pinched or the positive-electrode sheet 11 decreases internal resistance, and raises the cycle property and high charge-and-discharge property of service capacity.

[0006] Invention concerning a claim 3 is invention concerning a claim 1 or 2, and as shown in drawing 5 and drawing 6, it is a lithium ion polymer rechargeable battery with which the polymer electrolyte layer 17 covers at least one side of the active material 12 of the positive-electrode sheet 11 or the negative-electrode sheet 14, either of 16, or both sides. In invention concerning this claim 3, the touch area of an active material and the polymer electrolyte layer 17 is expanded, the area as an electrode of an active material increases, and internal impedance decreases. Moreover, since the polymer electrolyte layer 17 covers the marginal part of the active materials 13 and 16 which are comparatively easy to dry, the polymer electrolyte layer 17 prevents the dryness in the portion, suppresses the increase in internal resistance, and the cycle property and high charge-and-discharge property of service capacity are raised further.

[0007] Invention concerning a claim 4 -- a claim 1 or 3, as it is invention concerning either and is shown in drawing 2 A band-like positive-electrode charge collector foil Or one side edge 15a of the negative-electrode charge collector foil 15 projects from one side edge 12a of two or more negative-electrode charge collector foils or the positive-electrode charge collector foil 12, from side edge 15b of another side of a band-like positive-electrode charge collector foil or the negative-electrode charge collector foil 15, side edge 12b of another side of two or more negative-electrode charge collector foils or the positive-electrode charge collector foil 12 projects, and a laminating is carried out. It is the lithium ion polymer rechargeable battery with which the positive-electrode terminal 23 which connects two or more lobe 12c of a positive-electrode charge collector foil mutually was formed, and the negative-electrode terminal 21 which connects two or more lobe 15c of the negative-electrode charge collector foil 15 mutually was formed. Although the positive-electrode terminal and negative-electrode terminal for taking out the potential difference in each active material as current are prepared in a common lithium ion polymer rechargeable battery, in invention concerning this claim 4, the terminals 21 and 23 can be formed easily and manufacture of a lithium ion polymer rechargeable battery is made comparatively easy.

[0008]

[Embodiments of the Invention] Next, the gestalt of operation of this invention is explained in detail based on a drawing. As shown in drawing 1, the lithium ion polymer rechargeable battery 10 infixes the polymer electrolyte layer 17 between the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 14, and carries out the laminating of the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 14. An active material 13 is formed in the front face of the positive-electrode charge collector foil 12, and, as for the positive-electrode sheet 11, an active material 16 is formed in the front face of the negative-electrode charge collector foil 15, as for the negative-electrode sheet 14. Moreover, the polymer electrolyte layer 17 is infix between the active material 13 formed in the positive-electrode charge collector foil 12, and the active material 16 formed in the front face of the negative-electrode charge collector foil 15. In order that this lithium ion polymer rechargeable battery 10 may expand service capacity, the band-like negative-electrode charge collector foil 15 is folded up by the active material front face 16 in the state with the polymer electrolyte layer 17 using the band-like negative-electrode charge collector foil 15. In addition, the negative-electrode charge collector foil 15 in the gestalt of this operation is a Cu foil, and the active material of a graphite system is used for the active material 16 of the negative-electrode charge collector foil 15.

[0009] As shown in drawing 6 (a) and (b), the concrete formation procedure to the front face of the negative-electrode charge collector foil 15 of an active material 16 is performed by applying to the upper surface of the band-like negative-electrode charge collector foil 15 the slurry which carried out distributed mixture and produced the active material in the solution by the doctor blade method, and drying. On the other hand, an active material 16 is formed in the upper surface of the negative-electrode charge collector foil 15 in drawing which is a front face except for flank 15b of another side, and the polymer electrolyte layer 17 is made by the upper surface of the active material 16 by carrying out application dryness of the electrolyte slurry. The polymer electrolyte layer 17 is formed so that it may have the area which covers this active material 16. Specifically, as shown in drawing 6 (c), an electrolyte slurry is applied so that an active material 16 may be covered, and it is formed in the area which covers an active material 16 by drying after that. It returns to drawing 1 and two or more positive-electrode sheets 11 which have the area to which the lithium ion polymer rechargeable battery 10 \*\*\*\*<sup>(ed)</sup> in a fold-up area, respectively between the polymer electrolyte layers 17 except the fold of the folded-up negative-electrode sheet 14 are pinched. The positive-electrode charge collector foil 12 in the gestalt of this operation with which the polymer electrolyte layer 17 is formed also in the front face of the active material 13 of the positive-electrode sheet 11 pinched is an aluminum foil, and LiCoO<sub>2</sub> is used for an active material 13. The concrete production procedure of the positive-electrode sheet 11 forms an active material 13 in the upper surface of the band-like aluminum foil 18 which turns into a positive-electrode charge collector foil behind first by applying the slurry which carried out distributed mixture of the active material at the solution by the doctor blade method, and drying, as shown in drawing 5 (a) and (b). An active material 13 is formed except for one flank of the aluminum foil 18, and the polymer electrolyte layer 17 is formed so that it may have the area which covers this active material 13. Specifically, as shown in drawing 5 (c), an electrolyte slurry is applied so that an active material 13 may be covered, and is formed in the area which covers an active material 13 by drying after that. As shown in drawing 5 (d) after that, the band-like aluminum foil 18 which has an active material 13 and the polymer

electrolyte layer 17 is cut so that it may have the area which \*\*\*\*ed in the folding area of the negative-electrode sheet 14 with the active material 13 and the polymer electrolyte layer 17. Thereby, an active material 13 is formed in the front face of the positive-electrode charge collector foil 12, and two or more positive-electrode sheets 11 of a predetermined area which has the polymer electrolyte layer 17 on the active material 13 front face are made.

[0010] Subsequently, as shown in drawing 4, the polymer electrolyte layer 17 is infixed in between, and the laminating of the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 14 is carried out. This laminating is performed by thermocompression bonding. That is, arrange two or more positive-electrode sheets 11 in the predetermined pitch which \*\*\*\*s at the interval of a fold on the negative-electrode sheet 14, and it is made to pass, as shown in the solid line arrow of drawing between the roller 19 of a couple which rotates to the opposite direction heated by temperature predetermined in the state, respectively, and 19, and where the polymer electrolyte layer 17 is infixed, thermocompression bonding of the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 14 is carried out. Arrangement of a up to [ the negative-electrode sheet 14 of two or more positive-electrode sheets 11 ] opens the portion in which each positive-electrode sheet 11 is equivalent to the fold of the negative-electrode sheet 14, and is arranged so that one side edge 15a of the band-like negative-electrode charge collector foil 15 may project from one side edge 12a of two or more positive-electrode charge collector foils 12 and side edge 12b of another side of two or more positive-electrode charge collector foils 12 may project from side edge 15b of another side of the band-like negative-electrode charge collector foil 15.

[0011] As shown in drawing 3, folding of the negative-electrode sheet 14 with which the laminating of the positive-electrode sheet 11 was carried out in this way is performed by bending by turns the fold of the negative-electrode sheet 14 with which the positive-electrode sheet 11 is not arranged. Thus, if it folds up, one side edge 15a of the band-like negative-electrode charge collector foil 15 will be projected from one side edge 12a of two or more positive-electrode charge collector foils 12, and the laminating of the side edge 12b of another side of two or more positive-electrode charge collector foils 12 will be carried out in the state where it projected from side edge 15b of another side of the band-like negative-electrode charge collector foil 15. As shown in drawing 1, between the polymer electrolyte layers 17 except the fold of the negative-electrode sheet 14 folded up in this way, two or more positive-electrode sheets 11 which have the area which \*\*\*\*ed in a fold-up area, respectively are pinched. On the other hand, the end of the negative-electrode terminal 21 which connects this lobe 15c to two or more lobe 15c of the negative-electrode charge collector foil 15 which projected from end 12a of two or more positive-electrode charge collector foils 12 mutually as shown in drawing 2 and drawing 3 is prepared by the fastening plate 22. The end of the positive-electrode terminal 23 which connects this lobe 12c mutually is prepared in two or more lobe 12c of the positive-electrode charge collector foil 12 which projected from other end marginal 15b of the negative-electrode charge collector foil 15 by the fastening plate 22.

[0012] As shown in drawing 1 and drawing 2, the band-like negative-electrode sheet 14 folded up in this way is sealed with the package sheet 24 with two or more positive-electrode sheets 14. The package sheet 24 in the gestalt of this operation is the aluminum foil which polypropylene laminated, sandwiches the band-like negative-electrode sheet 14 folded up with the package sheet 24 of a couple with two or more positive-electrode sheets 11, and is sealed by carrying out thermocompression bonding of the circumference of the package sheet 24 in vacuum atmosphere. The lithium ion polymer rechargeable battery 10 made by carrying out thermocompression bonding of the circumference so that the other end of the positive-electrode terminal 23 and the other end of the negative-electrode terminal 21 may express to the exterior of the package sheet 24, respectively, and carrying out the package sheet 24 of a couple in this way can acquire the desired electrical and electric equipment by using the other end of the positive electrode pulled out from the package sheet 24, and the negative-electrode terminals 21 and 23 as a terminal of a cell.

[0013] Thus, since the constituted lithium ion polymer rechargeable battery 10 folds up the band-like negative-electrode sheet 14 to which area was made to expand, it can expand service capacity comparatively with the state of a small thin shape. Moreover, since two or more positive-electrode sheets 11 which have the area which \*\*\*\*ed in a fold-up area are made to pinch between the polymer electrolyte layers 17, respectively, bending does not arise on the positive-electrode sheet 11 or the negative-electrode sheet 14 which can be set for it to be able to set into a fold portion. For this reason, the internal short-circuit which may be produced when the positive-electrode sheet 11 or the negative-electrode sheet 14 bends can be prevented certainly. Moreover, since the polymer electrolyte layer 17 is beforehand formed in the front face of the active material 13 of the positive-electrode sheet 11 pinched, the internal resistance in the state where infixed the polymer electrolyte layer 17 and the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 14 carried out the laminating can be decreased. Moreover, since it was made to have the area whose polymer electrolyte layers 17 are the positive-electrode sheet 11 and the negative-electrode sheet 14 and which covers active materials 13 and 16, respectively, effective electrode area can increase and internal resistance can be decreased further. Furthermore, the increase in the internal resistance which the polymer electrolyte layer 17 which covers the edge of the active material which is easy to dry produces at the edge can be made to be able to suppress, and the cycle property and high charge-and-discharge property of service capacity can be improved.

[0014] In addition, with the gestalt of operation mentioned above, while it is the front face of a negative electrode and the positive-electrode charge collector foils 12 and 15 carries out application dryness of active materials 13 and 16 and the polymer electrolyte layer 17 in a field. Although the fold of the negative-electrode sheet 14 with which thermocompression bonding of two or more positive-electrode sheets 11 in a predetermined pitch is carried out to one field of the band-like negative-electrode sheet 14, and the positive-electrode sheet 11 is not arranged was bent by turns As are shown in drawing 8, and thermocompression bonding of two or more positive-electrode sheets 11 in a predetermined pitch is carried out to the field of the both sides of the upper and lower sides of the band-like negative-electrode sheet 14 which carried out application dryness of active materials 13 and 16 and the polymer electrolyte layer 17 in the field of a negative electrode and the positive-electrode

charge collector foil 12, and the both sides of the upper and lower sides of 15, respectively and it is shown in drawing 7 You may be the lithium ion polymer rechargeable battery which bent by turns the fold of the negative-electrode sheet 14 with which the positive-electrode sheet 11 is not arranged. If the band-like negative electrode or the band-like positive-electrode sheets 14 and 11 which carried out application dryness of active materials 13 and 16 and the polymer electrolyte layer 17, respectively are bent by turns to both sides which are front faces of a negative electrode and the positive-electrode charge collector foils 12 and 15 as shown in drawing 7, since the laminating of the negative-electrode sheet 14 and the positive-electrode sheet 14 is carried out by turns, the energy density of a lithium ion polymer rechargeable battery can be improved. In this case, although a polymer electrolyte layer turns into a bilayer, when the number of laminatings of a cell is three or more, the effect that a cycle property improves can be demonstrated.

[0015] Moreover, although the gestalt of operation mentioned above showed the case where the band-like negative-electrode sheet 14 was folded up, and not illustrated, you may pinch two or more negative-electrode sheets which have the area which \*\*\*\*ed in a fold-up area, respectively between the polymer electrolyte layers except the fold of the 1 or positive-electrode sheet which folded up twice or more and was folded up in the state with the polymer electrolyte layer for the band-like positive-electrode sheet. In this case, in this way, although the gestalt of operation mentioned above explained the case where the positive-electrode sheet 11 pinched had the polymer electrolyte layer 17 on the active material 13 front face, when folding up a band-like positive-electrode sheet, a polymer electrolyte layer is formed in the active material front face of the negative-electrode sheet pinched. Moreover, although the gestalt of operation mentioned above explained the case where the positive-electrode sheet 11 pinched had the polymer electrolyte layer 17 on the active material 13 front face, and not illustrated, as long as it infixes a polymer electrolyte layer in the active material front face of a negative-electrode sheet and a laminating is possible for a positive-electrode sheet, it is not necessary to form a polymer electrolyte layer in the active material front face of a positive-electrode sheet beforehand. Furthermore, although the example which showed the example which prepared the active material and the polymer electrolyte layer in drawing 4 at one side of the both sides of a positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet, and prepared the active material and the polymer electrolyte layer in drawing 8 at both sides of the both sides of a positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet was shown, this invention may prepare an active material and a polymer electrolyte layer in one both sides of not only these but a positive-electrode sheet or a negative-electrode sheet, and may prepare an active material and a polymer electrolyte layer in one side In this case, as for the sheet which has an active material and a polymer electrolyte layer on one side, it is desirable that it is a band-like sheet.

[0016]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

<Example 1> The positive-electrode sheet 11 of two or more sheets was produced first. That is, distributed mixture of 70g of LiCoO<sub>2</sub> powder and the 4g (tradename; KETCHIEN black) of the graphite powders was carried out at N-methyl pyrrolidone solution of a polyvinylidene fluoride, and the slurry was produced. On the other hand, 40g (the Elf Atochem make, Kynar2810; hexafluoropropylene 12wt% content article) of fluoride vinylidene-hexafluoropropylene copolymers was dissolved in dimethyl carbonate 200g at 60 degrees C, churning mixture of the 80g of the electrolytic solutions was carried out further, and the electrolyte slurry was produced. Next, the slurry which carried out distributed mixture of the active material was applied and dried by the doctor blade method on the upper surface of aluminum foil whose width-of-face length of 10cm is 1m, and the electrolyte slurry was applied and dried so that the active material 13 might be covered further. Band-like aluminum foil with which it dried and the active material 13 and the polymer electrolyte layer 17 were formed was cut with the active material 13 and the polymer electrolyte layer 17, and width of face obtained the positive-electrode sheet 11 which is ten sheets whose 10cm length is 10cm.

[0017] Next, the band-like negative-electrode sheet 14 was produced. That is, after width-of-face length of 10cm applied and dried the slurry which carried out distributed mixture of the 50g of the piece of phosphorus-like natural-graphite powder at N-methyl pyrrolidone solution of a polyvinylidene fluoride by the doctor blade method on the upper surface of Cu foil which is 1m, the electrolyte slurry mentioned above was applied and dried so that the active material 13 might be covered further, and the band-like negative-electrode sheet 14 was produced. Thermocompression bonding of two or more positive-electrode sheets 11 in the predetermined pitch which \*\*\*\*s at the interval of a fold was carried out to this band-like negative-electrode sheet 14, the fold of the negative-electrode sheet 14 with which the positive-electrode sheet 11 is not arranged was bent by turns, and the lithium ion polymer rechargeable battery with which the with a width-of-face length [ 10cm length of 10cm ] positive-electrode sheet 11 of ten sheets was pinched, respectively between the polymer electrolyte layers 17 of the band-like negative-electrode sheet 14 which has with a width-of-face length [ 10cm length of 10 This cell was made into the example 1.

[0018] The positive-electrode sheet of ten sheets was produced in the same procedure as the <example 1 of comparison> example 1. Next, the band-like negative-electrode sheet obtained by the same procedure as an example 1 was cut, and width of face obtained the negative-electrode sheet which is ten sheets whose 10cm length is 10cm. Next, thermocompression bonding of the single negative-electrode sheet 14 was carried out to the single positive-electrode sheet through the polymer electrolyte layer, respectively, and 10 sets of layered products were produced. 10 sets of these layered products -- further -- a laminating -- carrying out -- the confrontation area of a positive-electrode sheet and a negative-electrode sheet -- an example 1 and abbreviation -- the same lithium ion polymer rechargeable battery was obtained This cell was made into the example 1 of comparison.

[0019] The cycle property of the service capacity of the lithium ion polymer rechargeable battery of the <comparison examination> example 1 and the example 1 of comparison was measured with the charge and discharge test machine. This result is shown in drawing 9.

[0020] The inclination in the cycle property of the lithium ion polymer rechargeable battery in an example 1 is loose as compared with the inclination in the example 1 of comparison, and it turns out that the cycle property of the service capacity of an example 1 is improving from the cycle property of the example 1 of comparison so that clearly from the result of <evaluation> drawing 9. It is thought that the active material in the positive-electrode sheet 11 of ten sheets of an example 1 originates in having shared the same electrolyte to the active material in the positive-electrode sheet 11 of ten sheets of the example 1 of comparison having a different electrolyte, respectively in this, respectively.

[0021]

[Effect of the Invention] Since the band-like positive electrode or band-like negative-electrode sheet to which area was made to expand is folded up like according to this invention in order [ which was described above ] to expand service capacity, service capacity is comparatively expandable with the state of a small thin shape. Moreover, since two or more negative electrodes or positive-electrode sheets which have the area which \*\*\*\*ed in a fold-up area were made to pinch between polymer electrolyte layers, respectively, the internal short-circuit which may be produced when bending does not arise on the positive-electrode sheet or negative-electrode sheet which can be set for it to be able to set into a fold portion and a positive-electrode sheet or a negative-electrode sheet bends can be prevented. Moreover, since a polymer electrolyte layer is formed in a band-like positive-electrode sheet or a band-like negative-electrode sheet, the same electrolyte will be shared, the internal impedance between each active material can equalize, and the active material in two or more negative-electrode sheets or positive-electrode sheets which were pinched between the polymer electrolyte layer can improve a cycle property, respectively.

[0022] Moreover, if it has the area with which internal resistance can be decreased by the spreading effect to an active material at the time of each polymer electrolyte stratification, and a polymer electrolyte layer will cover an active material if a polymer electrolyte layer is formed in the active material front face of the negative-electrode sheet pinched or a positive-electrode sheet, effective electrode area increases, internal resistance will be decreased further, the polymer electrolyte layer to cover will prevent the dryness in the edge of an active material, and the increase in the internal resistance accompanying aging will be prevented. Consequently, the cycle property and high charge-and-discharge property of service capacity can be improved.

[0023] Furthermore, if a positive-electrode terminal is prepared so that two or more lobes of a positive-electrode sheet may be connected mutually, and a negative-electrode terminal is prepared so that two or more lobes of a negative-electrode sheet may be connected mutually, the work which prepares the positive-electrode terminal and negative-electrode terminal for taking out the potential difference in each active material as current becomes simple, and the lithium ion polymer rechargeable battery of high capacity can be obtained by the so-called low cost.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium ion polymer rechargeable battery characterized by pinching two or more negative-electrode sheets or positive-electrode sheets (11) which have the area which \*\*\*\*ed in a fold-up area in the state where it is characterized by providing the following, respectively between the aforementioned polymer electrolyte layers (17) except the fold of 1, the positive-electrode sheet (11) which was folded up twice or more, was formed and was folded up the account of before, or a negative-electrode sheet (14). The aforementioned active material of the positive-electrode sheet (11) with which the active material (13) was formed in the front face of a positive-electrode charge collector foil (12) (13) In the lithium ion polymer rechargeable battery with which the polymer electrolyte layer (17) was infixd between the aforementioned active materials (16) of the negative-electrode sheet (14) with which the active material (16) was formed in the front face of a negative-electrode charge collector foil (15), and the laminating of the aforementioned positive-electrode sheet (11) and the aforementioned negative-electrode sheet (14) was carried out, the aforementioned positive-electrode sheet (11) or a negative-electrode sheet (14) is beltlike, and it is the aforementioned polymer electrolyte layer (17)

[Claim 2] The lithium ion polymer rechargeable battery according to claim 1 with which the negative-electrode sheet (13) or positive-electrode sheet pinched has a polymer electrolyte layer (16) on the active material (14) front face.

[Claim 3] The lithium ion polymer rechargeable battery according to claim 1 or 2 with which a polymer electrolyte layer (16) covers at least one side of either of the active materials (13 16) of a positive-electrode sheet (11) or a negative-electrode sheet (14), or both sides.

[Claim 4] A band-like positive-electrode charge collector foil One side edge (15a) of a negative-electrode charge collector foil (15) projects from one side edge (12a) of two or more negative-electrode charge collector foils or a positive-electrode charge collector foil (12). Or two or more aforementioned negative-electrode charge collector foils or a positive-electrode charge collector foil band-like [ aforementioned ] in the side edge (12b) of another side of a positive-electrode charge collector foil (12) Or a laminating is projected and carried out from the side edge (15b) of another side of a negative-electrode charge collector foil (15). the claim 1 in which the positive-electrode terminal (23) which connects two or more lobes (12c) of the aforementioned positive-electrode charge collector foil mutually was prepared, and the negative-electrode terminal (21) which connects two or more lobes (15c) of the aforementioned negative-electrode charge collector foil (15) mutually was prepared, or 3 -- either -- the lithium ion polymer rechargeable battery of a publication

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-121035

(43)公開日 平成11年(1999)4月30日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

F I

H 01 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全10頁)

(21)出願番号

特願平9-291734

(22)出願日

平成9年(1997)10月8日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 谷内 将浩

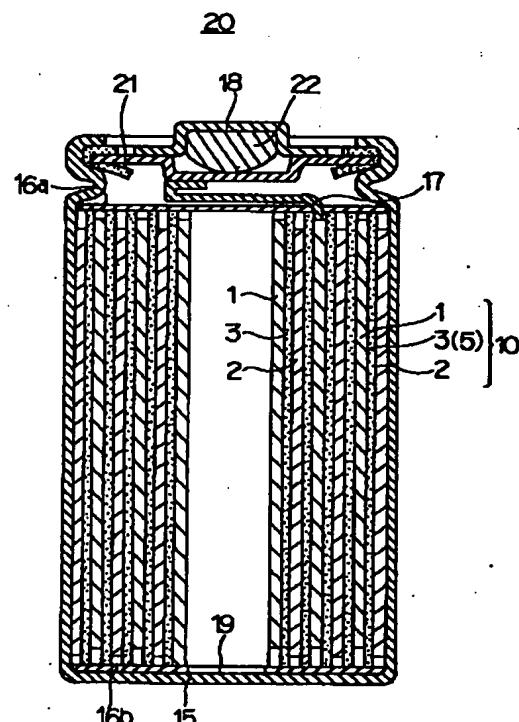
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(54)【発明の名称】 固体電解質二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高エネルギー密度を有し、内部抵抗が低い固体電解質二次電池を簡便に量産する。

【解決手段】 リチウム吸蔵化合物を用いた帯状正極1と帯状負極2と、セパレータ3とからなる渦巻式電極10を電池缶15に収納し、電極10の上下両面に絶縁板16a, 16bを設け、正極リード17を正極集電体から導出して電池蓋18に溶接し、負極リード19を負極集電体から導出して電池缶15に溶接する。熱重合開始剤と重合性化合物とを含む非水電解液を電池缶15内に減圧注液により浸透させる。絶縁性封口ガスケット21を介して電池缶15をかしめることにより安全弁装置22および電池蓋18を固定して電池内の気密性を保持する。その後、所定の条件で前記非水電解液を加熱することにより電解質層を形成して円筒型固体電解質電池20とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムまたは、リチウムを吸収する化合物を用いた負極と正極とをセパレータを介して組み合わせた、巻回状または積層状の電池部材をハードケース内に挿入した後、熱重合開始剤と重合性化合物とを含む非水電解液を前記電池ケース内に減圧注液により浸透させ、前記非水電解液を加熱することにより電解質層を形成することを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項2】 請求項1において前記電池ケースを角型電池ケースとし、該角型電池ケース内に前記電池部材を挿入し、電解液注入口をあらかじめ開口した電池蓋によって角型電池ケースを封止した後、前記非水電解液を角型電池ケース内に前記電解液注入口を介して減圧注液することを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2において、前記非水電解液の重量を、前記重合性化合物の重量の2倍以上とすることを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項4】 請求項1、2または3において、重合性化合物が(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレポリマーであることを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項5】 請求項4において、(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレポリマーは、分子量が1000以下であることを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一つの項において、前記電解質層を架橋型高分子マトリクスのイオン伝導性高分子ゲル電解質により形成することを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一つの項において、前記熱重合開始剤としてパーオキシジカーボネート系化合物を用いることを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一つの項において、前記加熱処理を温度40～120℃の範囲内で行うことを特徴とする固体電解質二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体電解質二次電池の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムイオンが正極と負極の間を行き来することを基本とする二次電池は、鉛蓄電池やニッカド電池より単純な構成となるうえに、理論上最も高い起電力を持つため、きわめて注目されている。1970年代には金属リチウムを負極活物質とし、二硫化チタンを正極活物質とする二次電池が、また1987年には前記二次電池の正極活物質を二硫化モリブデンに代えた二次電池が市販された。さらに、1987年には金属リチウ

ムを負極活物質とし、ポリアニリンを正極活物質とする二次電池が実用化された。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 最近では、電解液をゲル化し半固体化した、漏液性が全く無いゲル状有機電解質の研究が盛んになってきている。このゲル電解質について既に特開昭54-104541号公報等に提案されている。これらの特許公報では、ポリメタクリル酸メチル等を有機電解液に溶解し、モノマーを重合させたりしてゲル状の電解質を得るようにしている。このようなゲル化した半固体状の電解質を用いると、電池の漏液は全く見られない反面、その電池特性は明らかに低下する。

【0004】 これは、液体の電解液に比べて、ゲル電解質は伝導率が一桁低いこと、および電解質が電極中に充分に浸透しないことによって電極表面の界面抵抗が大きくなり、放電電流密度を大きくした場合、反応が電極の中まで充分に到らないためであると考えられる。特に後者の界面抵抗は、実際に電池を作製する際に大きな問題となる。

【0005】 また、特公昭60-112261号公報には、実際に固体電解質を用いて電池を作製する場合に電極の界面抵抗を低減させる方法として、正極・負極間に固体電解質を挟み込み、加圧下に加熱処理を行うものが提案されている。しかし、この方法では、粒界にまで電解質成分が充分に浸透しないため、界面抵抗を充分に低減するのは困難であった。

【0006】 また正極・負極にそれぞれ固体電解質モノマー液またはゲル電解質モノマー液を塗布し、光照射などの手段により固体化した後、正極と負極を貼り合わせて固体電解質電池を作製する手法も採用されている。しかし、この手法では前記貼り合わせの際、雰囲気気体の巻き込みや、貼り合わせ部の界面の生成などが避けられなかった。また、この手法の大きな問題点として、固体電解質層の厚みを薄くしすぎると、ショートが発生しやすくなり、厚くすると体積当たりのエネルギー密度が低くなり、固体電解質のメリットが小さくなってしまった。

【0007】 また、特開昭57-55067号公報、特開昭57-55068号公報にはリチウムと有機電解質を含む正極とを電池容器内に組み入れた後、ポリメタクリル酸エステルを含む有機電解液を注入する工程と、電池封口前または後に前記電解液を加熱してゲル化する工程とを有する電池の製造方法が開示されている。しかし、ポリメタクリル酸エステルなど、多くの固体電解質用高分子マトリクスは電解液を多く保持することができず、そのため伝導率も低く、電池特性の低下は避けられなかった。

【0008】 さらに、特開平5-3036号公報には、シート状固体電解質電池を熱重合反応によって得る手法

が開示されている。しかし、この手法では円筒型、角型など比較的大容量の電池には応用できず、また、電解液タイプの円筒型電池用生産ラインなど、従来の生産ラインを全く利用することができないため、新規の量産ラインの設置が電池のコストアップに繋がっていた。さらに、重合可能な電解液を減圧注液する際に、シート状ケースの中だけを減圧することはできないため、周りの雰囲気全体を減圧しなければならぬので生産性が悪く、大きなタクトの低下をもたらしていた。

【0009】したがって本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解消し、高エネルギー密度を有し、内部抵抗が高い固体電解質二次電池を比較的簡便に量産することができる方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、リチウムまたは、リチウムを吸収する化合物を用いた負極と正極とをセパレータを介して組み合わせた、巻回状または積層状の電池部材をハードケース内に挿入した後、熱重合開始剤と重合性化合物とを含む非水電解液を前記電池ケース内に減圧注液により浸透させ、前記非水電解液を加熱して電解質層を形成することを特徴とする。

【0011】請求項1の製造方法によれば減圧注液操作が簡便になり、熱重合によって電解質層を固体化することによりはじめて、タクトが早く生産コストの低い固体電解質二次電池の量産が可能となった。前記減圧注液操作時の絶対圧は1~21cmHgが好ましい。絶対圧が21cmHgを超えると、部材にゲル電解液が充分に浸透せず、1cmHg未満ではゲル電解液中の低沸点溶媒が一瞬に揮発するため組成変化、気泡発生などの不具合が起こる。

【0012】また、請求項1の製造方法によれば、正極と負極を貼り合わせる際の界面の問題がなくなり、電池内部が低インピーダンス化することにより、高電流密度での放電でも容量劣化が少なくなり、サイクル特性も向上する。さらに、粘着性のある電極を量産ラインで扱う困難さも解決することができる。このため、製造工程が簡便で、既存の量産ラインが転用できるので、電池製造コストの大幅な低減が図れる。

【0013】請求項2に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項1において前記電池ケースを角型電池ケースとし、該角型電池ケース内に前記電池部材を挿入し、電解液注入口をあらかじめ開口した電池蓋によって角型電池ケースを封止した後、前記非水電解液を角型電池ケース内に前記電解液注入口を介して減圧注液することを特徴とする。この製造方法によれば、確実な減圧が可能となり、さらに電池蓋部への非水電解液の付着が防止され、歩留りが向上する。

【0014】請求項3に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項1または2において、前記非水電解液

の含有量を、熱重合可能な官能基を有する重合性化合物の200重量%以上とすることを特徴とする。この場合、前記非水電解液の含有量は200~300重量%が好ましく、300~1000重量%が更に好ましい。こうすることで、固体電解質でありながら伝導率を電解液とほぼ同等に保つことができる。

【0015】本発明で用いる重合性化合物は、分子内に酸素原子、窒素原子、イオウ原子等の炭素以外のヘテロ原子を含むものである。高分子ゲル電解質はヘテロ原子を含有する重合性化合物を非水電解液に溶解させ、重合反応させることで得られる。この重合反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、本発明で用いる重合性化合物の種類は特に制約されず、熱重合反応を起こさせて重合体を得るものが含まれるが、架橋高分子マトリクスを形成することができる単官能性モノマーと多官能性モノマーとの組み合わせが好ましい。

【0016】請求項4に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項1、2または3において、重合性化合物として(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレポリマーを用いることを特徴とする。なお、本明細書における(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタアクリレートを意味する。

【0017】単官能アクリレートとしては、アルキル(メタ)アクリレート[メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等]；脂環式(メタ)アクリレート；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート[ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等]；ヒドロキシポリオキシアルキレン(オキシアルキレン基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[ヒドロキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等]および：アルコキシアルキル(アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート[メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等]が挙げられる。

【0018】他の(メタ)アクリレートの具体例としては、たとえばメチルエチレンジリコール(メタ)アクリレート、エチルエチレンジリコール(メタ)アクリレート、プロピルエチレンジリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレンジリコールアクリレート、メトキシジエチレンジリコールメタクリレート、メトキシトリエチレンジリコールメタクリレート、メトキシテトラエチレンジリコールメタクリレート等のアルキルエチレンジリコール(メタ)アクリレート；エチルプロピレンジリコールアクリレート、ブチルプロピレンジリコールアクリレート、メトキシプロピレンジリコールアクリレート等のアルキルプロピレンジリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0019】前記(メタ)アクリレートは複素環基を含有していても良く、該複素環基としては、酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子を含む複素環の残基である。この(メタ)アクリレート中に含まれる複素環基の種類は特に限定されるものではないが、たとえばフルフリル基、テトラヒドロフルフリル基を有するフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが好ましい。その他複素環基を有する(メタ)アクリレートとしては、フルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の、フルフリル基あるいはテトラヒドロフルフリル基を有するアルキレングリコールアクリレートが挙げられる。

【0020】さらに多官能(メタ)アクリレート化合物としては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するモノマーあるいはプレポリマーが挙げられる。前記多官能(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0021】本発明においてはリチウム、またはリチウムを吸蔵する化合物を用いた負極と正極とをセパレータを介して組み合わせた電池部材をハードケース内に挿入した後、(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレポリマーを含む非水電解液を前記電池ケース内に浸透させ、電池部材を加熱することにより、非水電解液の保持力が高まり、充放電に対して安定な電解質が得られる。そのため、電池内部が低インピーダンス化し、高電流密度での放電でも容量劣化が少なくなり、サイクル特性が向上する。

【0022】請求項5に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項4において、(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレポリマーは、分子量が1000以下であることを特徴とする。この場合、分子量は500以下が好ましく、300以下が更に好ましく、これにより、高分子ゲル電解質内の非水溶媒が滲み出ることがなくなり、安定したゲル電解質として取り扱うことができる。

【0023】請求項6に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項1～5のいずれか一つの項において、前記電解質層を架橋型高分子マトリクスのイオン伝導性高分子ゲル電解質により形成することを特徴とする。こ

うすることで、高分子ゲル電解質内の非水溶媒が滲み出るの防止する効果が高まり、より安定したゲル電解質として取り扱うことができる。

【0024】架橋型高分子マトリクスを形成するには、単官能性モノマーと多官能性モノマーの組み合わせが特に好ましい。単官能性モノマーと多官能性モノマーを併用する場合、該多官能性モノマーが多官能性(メタ)アクリレート化合物であるときには、該多官能性(メタ)アクリレート化合物の添加量は、非水電解液に対して4重量%以下、好ましくは0.05～2重量%とする。

【0025】前記熱重合開始剤としては、通常使用できるアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレノニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、エチルメチルケトンペルオキシド、ビス-(4-*t*-ブチルヘキシル)パーオキシジカルボネート、ジイソプロピルパーオキシジカルボネート等を挙げることができる。これらの中では、パーオキシジカルボネート系化合物が好ましい。すなわち、請求項7に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項1～6のいずれか一つの項において、前記熱重合開始剤としてパーオキシジカルボネート系化合物を用いることを特徴とする。

【0026】このパーオキシジカルボネート系化合物を用いることにより、電位安定性に優れ、サイクル特性の向上した固体電解質二次電池が容易に得られる。また、熱重合開始剤の使用量は、(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはプレポリマーに対して、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～7重量%とする。

【0027】請求項8に記載の固体電解質二次電池の製造方法は、請求項1～7のいずれか一つの項において、前記加熱処理を温度40～120°Cの範囲内で行うことを行なうことを特徴とする。こうすることで、より安定性が高く、内部インピーダンスが低く、ゲル電解質からの電解液の滲み出しが無い電池を製造することができる。熱重合時の加熱温度が40°C未満であると、ゲル化の進行が不完全となり、液の滲み出しが見られる。特に円筒型または角型の電池のように比較的大きな容量の電池において熱重合を適用する場合には、電池内部まで熱が均等に伝わらなくてはならない。このため、一般的な熱重合開始温度よりも20～30°C高めの設定温度においては良好な結果が得られるが、120°Cを超えると電池内部で副反応、低沸点溶媒の気化などが起こり、内部インピーダンスの上昇が見られ、電池サイクル特性に重大な悪影響を及ぼす。

【0028】電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解した液であり、該有機溶媒はリチウム塩を良く溶解し、電極構成物質やリチウム塩等と反応しなければ良いが、比較的極性の大きい溶媒が好ましい。具体的にはプロピレンカルボネート、エチレンカルボネート、ブチレンカルボネート、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ヤーブチロラクトン、ジオキ

ソラン、トリエチルホスファイト、トリエチルホスフェート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルホラン、ジクロロエタン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、メチルグライム、メチルトリグライム、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の有機溶媒の1種または2種以上の混合液が挙げられる。

【0029】本発明の電池に用いられる電解質として好適なリチウム塩を具体的に示すと、ルイス酸複塩としてはたとえばLiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>等が挙げられる。また、スルホン酸塩としては、たとえばLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】本発明に係る電解質としては、他にLiClO<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>、NaClO<sub>3</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaSCN、KBF<sub>4</sub>、Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Mg(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、通常の非水電解液に用いられるものであれば特に制限はない。また、前記ルイス酸複塩電解質にスルホン酸塩電解質を混合したものを使用することもでき、さらに他の電解質塩を混合しても良い。

【0031】非水電解液としては、電解質塩を非水溶媒に溶解したものが挙げられるが、非水電解液中の電解質塩の濃度は通常、非水溶媒1リットルに対して1.0~7.0モルが好ましく、1.0~5.0モルが特に好ましい。

【0032】本発明の電池に用いられる正極活物質としては、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、CoO<sub>2</sub>などの遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及び、これらとLiとの複合体(Li複合酸化物: LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>等)が挙げられる。

【0033】また導電剤としては、有機物の熱重合物である一次元グラファイト化物、フッ化カーボン、グラファイトあるいは、10<sup>-2</sup>S/cm以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリタロシアニン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリジフェニルベンジン等の高分子および、これらの誘導体が挙げられる。これらの中では、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、無機材料に比べて比較的過放電に強い導電性高分子を使用することが好ましい。

【0034】また本発明では、バインダー(結合剤)として例えばポリフッ化ビニリデンを使用することもできる。さらに電極は上記正極活物質、導電剤、バインダー

等を集電体に、必要に応じて塗布、接着、圧着等の方法により担持することで作製できる。

【0035】本発明の電池に用いられる負極材料としてはリチウム、リチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウムマグネシウム合金などの金属、炭素、炭素ボロン置換体、酸化スズ等のリチウムイオンを吸収しうるインターパーレート物質などが例示できる。

【0036】本発明の電池に用いられる炭素質負極物質としてはグラファイト、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられる。具体的には、

(1) フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400~800°Cの還元雰囲気で焼成することにより得られる絶縁性ないし半導体炭素体、(2) 石炭、ピッチ、合成高分子あるいは天然高分子を800~1300°Cの還元雰囲気で焼成することにより得られる導電性炭素体、(3) コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000°C以上の温度で還元雰囲気下焼成することにより得られるもの、および天然グラファイトなどのグラファイト系炭素体が挙げられる。

【0037】炭素体のシート化は、炭素体と結合剤とから湿式抄紙法を用いて行ったり、炭素材料に適当な結合剤を混合した塗料を用いて塗布法により行ったりすることができます。電極は、シート化した炭素体を集電体に、必要に応じて塗布、接着、圧着等の方法で担持することにより作製できる。

【0038】本発明の電池に使用する正極集電体としては、たとえばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属めっき繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布が挙げられる。これらの中ではアルミニウム、ステンレス鋼が好ましく、軽量性、電気化学的安定性からアルミニウムが特に好ましい。

【0039】また、正極集電体層および負極集電体層は、表面を粗面化してあることが好ましい。粗面化処理の方法としてはエメリ一紙による研磨、プラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッティングがある。特にステンレス鋼の場合は、プラスト処理がアルミニウムの場合はエッティング処理がそれぞれ好ましい。

【0040】本発明の電池において使用されるセパレータの例としてはガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とこれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、部および%はそれぞれ重量部、重量%を示す。なお、非水溶媒および電解質塩としては、充分に精製を行

って水分20ppm以下とし、さらに脱酸素および脱素を行った電池グレードのものを使用し、すべての操作は不活性ガス雰囲気下で行った。

#### 【0042】実施例1

【正極の作製】ポリフッ化ビニリデン3部をN-メチルピロリドン38部に溶解し、これに活物質としてLiC<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>50部と、導電剤として黒鉛9部を加えてホモナイザーにて不活性ガス雰囲気下で混合分散し、正極用塗料を調製した。これを大気中にて厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、125°C・30分間乾燥させた後、圧縮成形して帯状正極を得た。成形後の合割厚さは両面とも膜厚70μmと同一にし、電極の幅は40.5mm、長さは660mmとした。

【0043】【負極の作製】ポリフッ化ビニリデン3部をN-メチルピロリドン58部に溶解し、これにコークスの2500°C焼成品40部を加え、ロールミル法にて不活性ガス雰囲気下で混合分散し、負極用塗料を調製した。これを大気中にてワイヤーバーを用いて厚さ20μmの銅箔上に塗布し、100°C・15分間乾燥させた後、圧縮成形して帯状負極を得た。成形後の合割厚さは両面とも膜厚80μmと同一にし、電極の幅は41.5mm、長さは720mmとした。

【0044】【渦巻式電極の作製(図1を参照)】帯状正極1、帯状負極2および、厚さ25μm・幅33mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を負極2、セパレータ3、正極1、セパレータ3の順に積層し、この積層体を図1に示すように渦巻型に多数回巻回した。最外周の巻き終わり部を粘着テープ4で固定して、外径19.6mmの渦巻式電極10を作製した。粘着テープ4は、厚さ25μmのポリエステルフィルムを支持体とし、シリコーン系の粘着剤を塗布した幅40mm・長さ41mmのものを使用し、その幅方向両端部を2mmずつ残して貼り付けた。

【0045】【円筒型固体電解質電池の作製(図2を参照)】

(1) 渦巻式電極10を図2に示すように、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶15に収納した。渦巻式電極10の上下両面には絶縁板16a、16bを設け、アルミニウム製の正極リード17を正極集電体から導出して電池蓋18に溶接するとともに、ニッケル製負極リード19を負極集電体から導出して電池缶15に溶接した。この電池缶15内に熱重合性溶液を絶対圧11cmHgで減圧注液した。

【0046】上記熱重合性溶液は、

①プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(2/5/3:体積比)の混合液にLiPF<sub>6</sub>を溶解した、濃度2.0MのLiPF<sub>6</sub>溶液である電解液86部と、②単官能性モノマーとしての、エチルジエチレングリコールメタクリレート(分子量188)13.8部と、③多官能性モノマーとしての、P

○変性トリメチロールプロパン triacrylate(分子量470)0.2部と、④熱重合開始剤としてのジミリスチルパーオキシジカルボネート0.056部とを混合溶解して得た。この場合、モノマーに対する電解液の割合(重量基準)は、[86 ÷ (13.8 + 0.2)] × 100 = 61.4%である。

【0047】表面にアスファルトを塗布した絶縁性封口ガスケット21を介して電池缶15をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置22、および電池蓋18を固定して電池内の気密性を保持させた。その後、70°Cの温度環境下で10時間保存し、内部の電解質をゲル化させた。以上のような構成で直径20mm、高さ50mmの円筒型固体電解質電池20を作製した。

【0048】実施例2(図3を参照)

実施例1と同様に両面塗工した正極を外寸40mm×31mmに打ち抜いて正極31とし、この正極31を厚さ25μmのポリプロピレン製ポアフィルターからなるセパレータ33に袋詰めし、外寸42mm×32mmの正極部材を16枚用意した。一方、実施例1と同様に塗工した負極32を外寸42mm×32mmに打ち抜いて負極部材を17枚用意した。これらの正極部材および負極部材を、最外面に負極32が位置するように交互に積層し、ニッケルめっきを施した厚さ0.1mmのステンレス鋼製の板34で前記積層体の両面を挟み込み、テープ36で束ねて積層電池部材とした。

【0049】この積層電池部材を、ニッケルめっきを施した外寸48mm×34mm×8mmの鉄製角型電池缶35に収納した。正極集電体に予め溶接されたアルミニウム製正極リード37を正極集電体より導出し、別に用意した電池正極端子に溶接した後、電池缶35の上端部に電池蓋38をレーザー溶接で固着することによって電池缶35を封口し、電池蓋38に予め形成した電解液注液口39から電池缶35内に、実施例1と同様の熱重合性溶液を絶対圧11cmHgで減圧注液した。その後、70°Cの温度環境下で10時間保存し、電池缶内の電解液をゲル化させた。以上の構成で外寸48mm×34mm×8mmの角型固体電解質電池30を作製した。

【0050】実施例3(図4を参照)

実施例2と同様に積層した電池部材を、加熱可能な減圧注液ボックス内に挿入し、実施例1と同様の熱重合性溶液を絶対圧11cmHgで減圧注液した。その後、前記ボックス内を70°Cの温度環境下で10時間保存し、内部の電解質をゲル化させて固体電解質電池部材を得た。この固体電解質電池部材を、広口面が開放され、ニッケルめっきが施された外寸48mm×34mm×8mm(鋼部41aを含めると58mm×44mm×8mm)の鉄製角型電池ケース41内に挿入し、正極リードを電池ケース41に、負極リードを広口蓋42にそれぞれ超音波接合し、4辺をポリオレフィン製フィルム43で熱融着封口して角型固体電解質電池を作製した。

## 【0051】比較例1

実施例1において熱重合性溶液として、

①プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート／ジメチルカーボネート(2/5/3:体積比)の混合液にLiPF<sub>6</sub>を溶解した、濃度2.0MのLiPF<sub>6</sub>溶液である電解液61.444部と、②単官能性モノマーとしての、エチルジエチレングリコールメタクリレート(分子量188)38部と、③多官能性モノマーとしての、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(分子量470)0.5部と、④熱重合開始剤としてのジーミリスチルパーオキシジカーボネート0.056部とを混合溶解して得た(モノマーに対する電解液の割合は16.0%)ものを用いた以外は実施例1と同様にして、円筒型固体電解質電池を作製した。

## 【0052】比較例2

実施例1における電解質のゲル化条件(加熱条件)として、加熱温度を30°C、加熱時間を35時間とした以外は実施例1と同様にして、円筒型固体電解質電池を作製した。

## 【0053】比較例3

実施例1における電解質のゲル化条件(加熱条件)として、加熱温度を130°C、加熱時間を10分とした以外は実施例1と同様にして、円筒型固体電解質電池を作製した。

## 【0054】比較例4(図1および図2を参照)

実施例1のセパレータ3に代えて、厚さ50μm・幅33mmの(POE)·LiF<sub>3</sub>·CSO<sub>3</sub>よりなる固体電解質5を用意し、実施例1と同様にして得た帯状正極1、帯状負極2および前記固体電解質5を、負極2、固体電解質5、正極1、固体電解質5の順に積層し、この積層体を図1に示すように渦巻型に多数回巻回した。最外周の巻き終わり部を粘着テープ4(実施例1と同じ)で固定して、外径19.6mmの渦巻式電極を作製した。

【0055】なお、前記(POE)·LiF<sub>3</sub>·CSO<sub>3</sub>は一つの化合物を示しており、固体電解質5は、この化合物をフィルムに成形したものである。また、「POE」はポリエチレンオキサイドを示している。

【0056】前記渦巻式電極を図2に示すように、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶15に収納した。渦巻式電極の上下両面に絶縁板16a、16bを設け、アルミニウム製の正極リード17を正極集電体から導出して電池蓋18に溶接し、ニッケル製負極リード19を負極集電体から導出して電池缶15に溶接した。表面にアスファルトを塗布した絶縁性封口ガスケット21を介して電池缶15をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置22、および電池蓋18を固定して電池内の気密性を保持させた。以上のような構成で直径20mm

m、高さ50mmの円筒型固体電解質電池20を作製した。

## 【0057】比較例5

実施例2と同様の外観を有する円筒型固体電解質電池

(図3を参照)を作製した。まず、実施例2と同様に両面塗工した正極を外寸40mm×31mmに打ち抜いて正極部材とした。この正極部材を下記の光重合性溶液に浸漬し、該正極部材を光重合性溶液から引き上げながら両側をワイヤーバーで挟んで高圧水銀灯の紫外光を照射し、ゲル化した固体電解質を有する正極を16枚用意した。

## 【0058】上記光重合性溶液は、

①プロピレンカーボネート／ジメチルカーボネート(1/3:体積比)の混合液にLiBF<sub>4</sub>を溶解した、濃度2.0MのLiBF<sub>4</sub>溶液である電解液86部と、②プレポリマーとしての、ポリ(1-ビニル-1,2-プロパンジオールサイクリックカーボネート)14部と、③光重合開始剤としてのベンゾインイソプロピルエーテル0.056部とを混合溶解して得た。

【0059】一方、実施例2と同様に塗工した負極を外寸42mm×32mmに打ち抜き、厚さ25μmのポリプロピレン製ポアフィルターに袋詰めすることなく、上記と同様の手順でゲル化を行い、ゲル化した固体電解質を有する負極を17枚用意した。これらの正極および負極を、雰囲気气体を巻き込まないように注意しながら、最外面に負極が位置するように交互に積層し、厚さ0.1mmのステンレス鋼製の板で前記積層体の両面を挟み込み、テープで束ねて積層電池部材とした。この積層電池部材を、ニッケルめっきを施した外寸48mm×34mm×8mmの鉄製角型電池缶に収納した。正極集電体に予め溶接されたアルミニウム製正極リードを正極集電体より導出し、別に用意した電池正極端子に溶接した後、電池蓋をレーザー溶接で固着することによって電池缶を封口した。以上の構成で外寸48mm×34mm×8mmの角型固体電解質電池を作製した。

## 【0060】比較例6

実施例1において、単官能性モノマーとしてメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(分子量1112)と、多官能性モノマーとしてポリエチレングリコールジメタクリレート(分子量1166)を用いた以外は実施例1と同様にした。

【0061】以上の実施例1~3および、比較例1~6で作製した電池の特性について、東洋システムTOSCAT3000U充放電測定装置を用いて試験した。結果を【表1】にまとめた。

## 【0062】

【表1】

	Ah容量 (mA h/セル) (※-1)	サイクル特性(回) (※-2)	放電電流レート2Cでの(1/3)Cに対する容量保持率(%)
実施例1	920	200以上	85(※-3)
実施例2	753	200以上	83
実施例3	750	200以上	85
比較例1	850	200以上	44
比較例2	920	132	61
比較例3	810	55	36
比較例4	750	120	25
比較例5	720	200以上	41
比較例6	880	150	55

※-1) Ah容量は(1/3)C放電時の測定値である。

※-2) サイクル特性の測定は初期容量の80%になった時点で終了した。

※-3) Ah容量は $920 \times 0.85 = 782$  (mA h/セル) である。

#### 【0063】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば以下の効果が得られる。

##### (1) 請求項1

リチウムまたは、リチウムを吸蔵する化合物を用いた負極と正極とをセパレータを介して組み合わせた、巻回状または積層状の電池部材をハードケース内に挿入した後、熱重合開始剤と重合性化合物とを含む非水電解液を前記電池ケース内に減圧注液により浸透させ、前記非水電解液を加熱することにより電解質層を形成するので、減圧注液操作が簡便となり、熱重合によって電解質層を固体化することにより始めて、タクトが早く生産コストの低い固体電解質二次電池の量産化が可能となった。また、粘着性のある電極を量産ラインで扱う困難さを解決することができた。このことから、既存の量産ラインが簡便に転用できるようになったため、電池コストの大幅な低減が図れるようになった。

##### 【0064】(2) 請求項2

電池ケースを角型電池ケースとし、該角型電池ケース内に前記電池部材を挿入し、電解液注入口をあらかじめ開口した電池蓋によって角型電池ケースを封止した後、前記非水電解液を角型電池ケース内に前記電解液注入口を介して減圧注液するようにしたので、減圧操作を確実に行うことができ、さらに電池蓋への非水電解液の付着が

防止され、歩留りが向上する。

#### 【0065】(3) 請求項3

非水電解液の含有率を、熱重合可能な官能基を有する重合性化合物に対して200重量%以上、好ましくは200~300重量%、さらに好ましくは300~1000重量%とすることにより、固体電解質でありながら伝導度を電解液とほぼ同等に保った固体電解質二次電池の製造が可能となった。

#### 【0066】(4) 請求項4

リチウムまたは、リチウムを吸蔵する化合物を用いた負極と正極とをセパレータを介して組み合わせた、巻回状または積層状の電池部材をハードケース内に挿入した後、重合性化合物として(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレポリマーを含む非水電解液を電池内に浸透させ、電池部材を加熱することにより、正極と負極を貼り合わせる際の界面の問題がなくなり、また、粘着性のある電極を量産ラインで扱う困難さも解決できた。このことから、低インピーダンスとなり、高電流密度での放電でも容量劣化が少くなりサイクル特性も向上した。また、既存の量産ラインが簡便に転用できるようになったため、電池コストの大幅な低減が図れるようになった。

#### 【0067】(5) 請求項5

(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはそのプレ

ポリマーとして、分子量1000以下、好ましくは500以下、さらに好ましくは300以下のものを用いることにより、高分子ゲル電解質内の非水溶媒が滲み出ることなく、安定したゲル状電解質として取り扱うことができるようになった。

【0068】(6) 請求項6

電解質層を架橋型高分子マトリクスのイオン伝導性高分子ゲル電解質により形成するため、高分子ゲル電解質内の非水溶媒の滲み出し防止効果がさらに高まり、より安定したゲル状電解質として取り扱うことができるようになった。

【0069】(7) 請求項7

熱重合開始剤としてパーオキシジカルボネット系化合物を用いるので、電位安定性に優れ、サイクル特性が改善された固体電解質二次電池が得られる。

【0070】(8) 請求項8

熱重合時の加熱温度を40～120°Cの範囲とするので、より安定性が高く、内部インピーダンスが低く、ゲル電解質からの電解液滲み出しのない固体電解質二次電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る渦巻式電極の作製方法を説明する概略斜視図である。

【図2】実施例1で作製した固体電解質二次電池の構造を示す縦断面図である。

【図3】実施例2で作製した固体電解質二次電池の構造を示す概略縦断面図である。

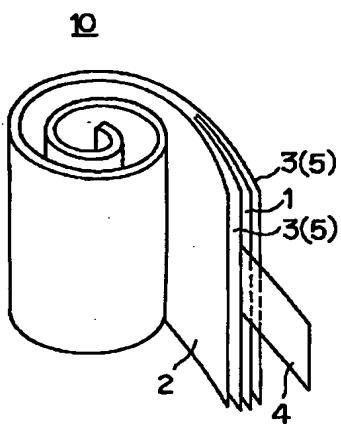
【図4】実施例3の電池作製方法に係るもので、角型電

池ケースと、該ケースへの固体電解質電池部材を挿入する手順を示す概略斜視図である。

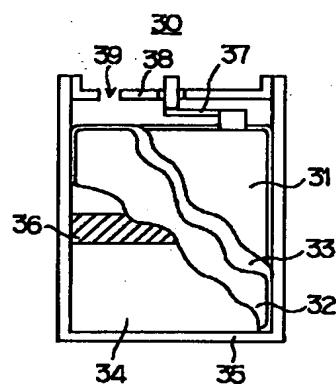
【符号の説明】

- 1 帯状正極
- 2 帯状負極
- 3 セパレータ
- 4 粘着テープ
- 5 固体電解質
- 10 渦巻式電極
- 15, 35 電池缶
- 16a, 16b 絶縁板
- 17, 37 正極リード
- 18, 38 電池蓋
- 19 負極リード
- 20 円筒型固体電解質電池
- 21 封口ガスケット
- 22 安全弁装置
- 30 角型固体電解質電池
- 31 正極
- 32 負極
- 33 セパレータ
- 34 ステンレス鋼製の板
- 36 テープ
- 39 電解液注液口
- 41 電池ケース
- 41a 鎌部
- 42 広口蓋
- 43 フィルム

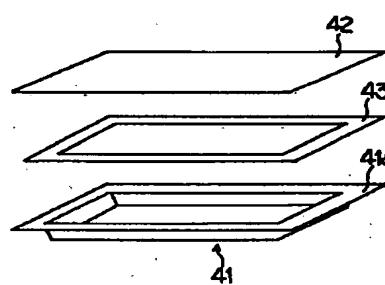
【図1】



【図2】



【図4】



【図2】

20

